

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3532286 A1

⑤ Int. Cl. 4:
H 01 M 4/86
H 01 M 4/88
G 01 N 27/58

⑳ Aktenzeichen: P 35 32 286.1
㉑ Anmeldetag: 11. 9. 85
㉒ Offenlegungstag: 16. 4. 87

Behördensitzung

DE 3532286 A1

㉑ Anmelder:
Dobos, Karoly, Dr., 4600 Dortmund, DE

㉒ Erfinder:
Antrag auf Nichtnennung

BEST AVAILABLE COPY

⑤4 Anordnung von Gasdiffusionselektroden und Verfahren für die Herstellung von Gasdiffusionselektroden

Zur Herstellung von Gasdiffusionselektroden von elektrochemischen Apparaturen (z. B. elektrochemische Gassensoren, Luft-Batterien, Brennstoffzellen, Elektrolysevorrichtungen etc. wird z. Z. eine aufwendige Herstellungstechnologie benutzt.

Durch die Beschichtung poröser Folien mit entsprechender(en) Katalysatorschicht(en) und eventuell eine Strukturierung dieser Schicht ist es möglich, eine großflächige Gasdiffusionselektrode herzustellen. Zur Vergrößerung der Oberfläche wird ein Abscheideverfahren angewandt, bei dem die Elektrodenkatalysator-Schicht in die Kapillaren einer Folie eindringt und so eine zusammenhängende, aber Kapillaren enthaltende Katalysator-Schicht bildet, an der die entsprechende elektrochemische Reaktion schnell abläuft.

DE 3532286 A1

Patentansprüche

1. Anordnung von Gasdiffusionselektroden und Verfahren für die Herstellung von Gasdiffusionselektroden für Gassensoren, Brennstoffzellen, Luft-Batterien oder andere Geräte für die elektrolytische Umsetzung von Gasen, dadurch gekennzeichnet, daß das Elektroden-Grundmaterial aus porösen Folien oder aus Pulver (mit oder ohne innere Kapillaren) bestehen und durch ein ein- oder mehrschrittiger Verfahren elektrisch leitend gemacht werden und mit einer Katalysatorschicht versehen werden, wo die Elektroden planarförmig oder (und) geometrisch geformt (z. B. gefaltet) oder (und) oberflächlich strukturiert werden.
2. Anordnung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrode (oder Elektroden) nicht planarförmig sondern geometrisch strukturiert werden.
3. Anordnung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatorschicht direkt auf eine poröse Folie (ohne Kapillarbildende Zusätze) aufgebracht wird.
4. Anordnung nach Anspruch 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektroden planarförmig sind, aber die Gestaltung der Elektroden nach den Ansprüchen 5—15 erfolgt.
5. Anordnung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatorschicht auf eine pulverförmiges Material aufgebracht ist und dieses lose Material dient als Elektrode, nach einer entsprechenden Behandlung.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Elektrodenmaterial eine poröse Folie (Polyethylen, PTFE, PVC, usw.) ist und durch Vakuumaufdampfen, Sputtern, chemische Abscheidungsverfahren bei niedrigeren oder normalen Drücken (LPCVD, CVD) Dickfilmtechnik, eine dünne Schicht aufgebracht wird, so daß diese Schicht gleichzeitig als Leiter und als Elektrodenkatalysator dient.
7. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Parameter des Herstellungsprozesses der Schichten so gewählt werden, daß die Katalysatorschicht in die Poren eindringt.
8. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die aufgebrachte Schicht strukturiert wird (z. B. kleinere Löcher enthält oder aus feinen Linien besteht).
9. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Schicht nur als leitende Unterlage dient und darauf in einem oder mehreren Schritten der Katalysator aufgebracht wird.
10. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die eine Schicht, oder mehrere Schichten strukturiert werden.
11. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die weiteren aufgebrachten Schichten in die Poren eindringen und wachsen.
12. Verfahren nach Anspruch 1—7, dadurch gekennzeichnet, daß das Aufbringen des Katalysators (im ersten oder nach einer ersten Beschichtung im zweiten oder dritten Schritt) durch Elektrolyse erfolgt, wo das Eindringen des Elektrolyten in die Folienkapillare durch Netzmittelzugabe oder durch Anwendung von Über- oder Unterdruck ermöglicht wird.
13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,

zeichnet, daß das Aufbringen des Katalysators in die Kapillare der Folie durch eine chemische Reaktion in der Gas oder Flüssigphase hervorgerufen wird, wobei die Komponenten von den entgegengesetzten Seiten der Folie in die Kapillare hineindiffundieren und in die Kapillare durch chemische Reaktion eine Abscheidung verursachen.

14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Ausgangsmaterial pulverförmig ist (mit oder ohne innere Kapillare) und die Beschichtung nach Anspruch 1, 2, 3, 5, 7 erfolgt.

15. Verfahren nach Anspruch 1—10, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie nach der Beschichtung noch weiter behandelt wird, wodurch eine Seite der Folie und eine bestimmte Länge der Kapillare hydrophob (oder Hydrophil) gemacht wird.

Beschreibung

Die Erfindung stellt eine neue Anordnung von Gas Umsatzelektroden und neue Herstellungsverfahren von Elektroden dar. Diese Elektroden werden in verschiedenen Geräten wie in Gassensoren, Luft-Batterien, Brennstoffzellen, Elektrolyse-Geräten etc. eingesetzt, wobei ein oder mehrere Gase mit Hilfe einer elektrochemischen Reaktion oxidiert bzw. reduziert werden. Eine neue Anordnung im Bild 1 dargestellt wo die Arbeitselektrode nicht planarförmig, sondern gefaltet ist.

Es ist bekannt, daß solche Elektroden so aufgebaut sind, daß eine Dreiphasen-Reaktion ermöglicht wird. Eine Dreiphasen-Reaktion wie sie in A.B. Conti: Electrochemical Detection of H₂, CO and Hydrocarbons in Inert or Oxygen Atmospheres, J. E1, Chem. Soc. March 1971, p. 506. beschrieben ist, ist eine elektrochemische Reaktion, die an solchen Stellen stattfindet bei dem in einem Punkt Gas, Elektrolyt und elektrisch leitender Katalysator zusammentreffen. Treibendes Moment der Reaktion ist eine Potentialdifferenz zwischen Katalysator und Elektrolyt.

Eine mögliche Lösung ist nach U.S.Pat. 34 29 796 eine gelochte und mit Katalysator (Gold-Metall) beschichtete Metallplatte, die mit einer hydrophoben und gasdurchlässigen Folie bedeckt ist. Diese Elektrode ist in eine Elektrolyt-Lösung eingetaucht, so, daß die Folie die Gasphase von der Flüssigphase trennt.

Die Fertigung dieser Elektroanordnung bedeutet keine technischen Schwierigkeiten, weist aber den Nachteil auf, daß der Zusammenhalt der hydrophoben Folie und der Katalysator-Lochplatte nicht immer gewährleistet ist, wodurch es zu einer vollständigen Benetzung der Katalysator-Lochplatte mit Elektrolytlösung kommen kann und die Anordnung unwirksam wird. Daher ist für die Funktionsfähigkeit einer Gas-Umsatz-Elektrode ein sehr enger Kontakt zwischen hydrophobe Folie und Katalysator unabdingbar.

Dies kann dadurch realisiert werden, daß die Katalysator-Schicht (Platin, Gold, usw.) direkt auf die poröse Folie aufgebracht wird. Diese Schicht kann sehr dünn sein, also auch porös sein, wodurch ein Zusammentreffen von Gas und Elektrolyt ermöglicht wird. Bei dickeren Katalysator-Schichten erweist sich eine Strukturierung als vorteilhaft.

Poröse Folien können PTFE, PE, PVC oder andere hydrophobe oder hydrophyle Folien sein. Die Beschichtung kann durch Vakuum-Aufdampfung, Aufspütlung, Implantation, chemische Abscheidungsverfahren (Vakuum, Niederdruck LPCVD, Normaldruck CVD, usw.) in Gas- oder in der Flüssigphase, Redoxreaktionen in

der Flüssigphase usw. oder durch Kombinationen dieser Methoden erfolgen.

Die Strukturierung der Katalysator-Schichten wird z. B. durch Photolytographische Ätzverfahren oder Lift-off-Verfahren oder durch die Benutzung von Abdeckblenden während des Abscheidevorgang verwirklicht.

Es sind andere kompliziertere Herstellungsverfahren bekannt, die durch zusammensintern von PTFE und Katalysatorpulver eine Kapillarreiche neue Schicht auf eine PTFE Folie erzeugen. Diese Verfahren liefern zwar eine große aktive Oberfläche für die Reaktion, doch sind diese Herstellungsverfahren wie in H.A. Liebhafsky: Fuel cells and Fuel Batteries, John Wiley 1968, beschrieben ist sind sehr kompliziert, (nicht selten bestehen sie aus 10–20 Schritten) und nur ungenügend reproduzierbar.

Es ist viel einfacher, eine schon vorhandene Kapillarstruktur einer Folie auszunützen, statt eine neue Kapillarreiche Schicht auf der porösen Folie aufzubringen, wobei möglichst viele Poren der Folie mit den Kapillaren der Katalysator-Schicht neue längere Kapillare ausbilden sollten.

Zum Ausnützen vorhandener Kapillaren einer Folie muß diese Folie so mit Katalysator beschichtet werden, daß das Beschichtungsmaterial in die Poren (Kapillaren) eindringt, nicht aber die Folie durchdringt, also die Kapillaren nicht in der ganzen Länge beschichtet werden.

Bei den obengenannten Verfahren kann die Beschichtung durch geeignete Parameterwahl (Vakuum-Druck, Abscheide-Energie, Geschwindigkeit des Katalysatorpartikels, Druck, Reaktionsgeschwindigkeit, usw.) so geleitet werden, daß der Katalysator nicht nur auf der Folienseite sondern auch bis zu einer bestimmten Tiefe in die Kapillaren einwächst.

Natürlich können solche Beschichtungen in mehreren Schritten dargestellt werden. Eine Methode basiert auf dem Aufelektrolysieren des Katalysators in einem elektrolitischen Bad auf die Folie die zuvor im Vakuum oder durch CVD (oder durch andere Verfahren) leitfähig gemacht wurde. Dabei wächst die Katalysator-Schicht in die Kapillaren der Folie ein. Zu diesem Zweck muß der Elektrolyt in die Kapillare eindringen, was man z. B. durch Zugabe spezieller Netzmittel zum Elektrolyten oder durch eine hydrophile Impregnierung der Folie erreichen kann. Es ist weiterhin möglich, daß die Elektrolyse in einer Spezialvorrichtung erfolgt, wo nur eine Seite der Folie mit dem Elektrolyten Kontakt hat, wobei auf der Elektrolytseite Überdruck, oder auf der Folienseite (Gasphase) Unterdruck angelegt wird.

Bei diesem Verfahren ist die Benutzung von hydrophilen und hydrophoben Folien möglich, außerdem kann eine Impregnierung der Folie (z. B. die nicht beschichtete Seite bis einer bestimmten Tiefe mit hydrophiler oder hydrophober Substanz) notwendig sein.

Eine weitere Methode liegt in der Verwendung pulverförmiger Ausgangsmaterialien feinkörniger oder grobkörniger Struktur die eventuell schon innere Kapillare enthalten. Dabei muß nach der Beschichtung des Pulvermaterials eine Schichtherstellung erfolgen, die entweder vor dem Einbau in das Gerät, oder im Gerät selbst (z. B. durch Zusammendruck) erfolgen kann.

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in der Zeichnung 2 dargestellt. Hier ist eine Elektrode für Sauerstoffsensoren dargestellt. Der Aufbau der Elektrode ist folgender:

Ausgangsmaterial ist eine PTFE Folie (1) mit der Dicke von 0,5 mm, die viele Kapillaren mit dem Durchmesser von 5–10 µm enthält. Diese Folie wird mit einem lichtempfindlichen Photolack beschichtet und dann mit

einem Photomask belichtet. Nach der Entwicklung enthält man auf der Folie der gewünschten Lochgröße entsprechende Photolack-Vierecke (z. B. 2 × 2 µm oder 0,5 × 0,5 mm usw.) oder andere geometrische Strukturen.

Nun kann eine Katalysatorbeschichtung (2) erfolgen: wo man durch Vakuum- Aufdampfen oder Aufputtern von Gold oder Platin gleichzeitig einige hundert solche Elektrodenstrukturen beschichten kann. Entfernt man den Lack mit einem Lösungsmittel so wird das Metall, das sich auf dem Lack niedergeschlagen hat, mit entfernt und die Beschichtung bleibt nur an den Stellen haften, an denen sich vorher kein Lack befand. So können beliebig feine Strukturierungen (3) (große Empfindlichkeit) erzielt werden.

Nach diesem Arbeitsgang bleibt nur das Aufschneiden der Folie wodurch wir mehrere hunderte identische Elektroden bekommen können.

— Leerseite —

This Page Blank (uspto)

3532286

Nummer: 35 32 286
Int. Cl.⁴: H 01 M 4/86
Anmeldetag: 11. September 1985
Offenlegungstag: 16. April 1987

3532 286.1

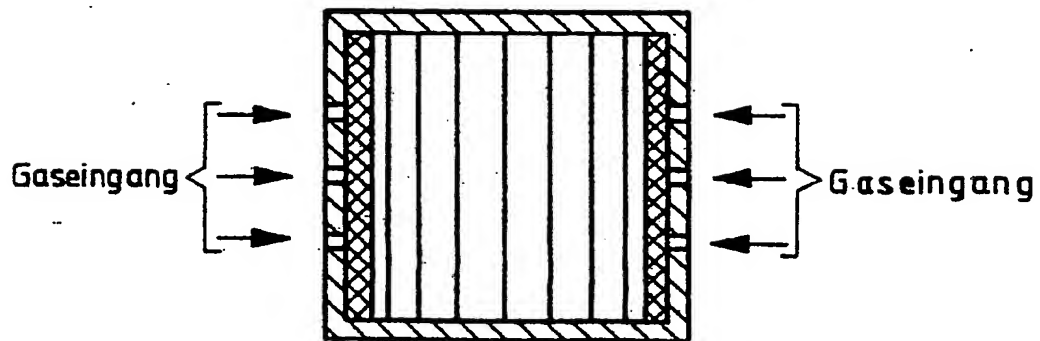
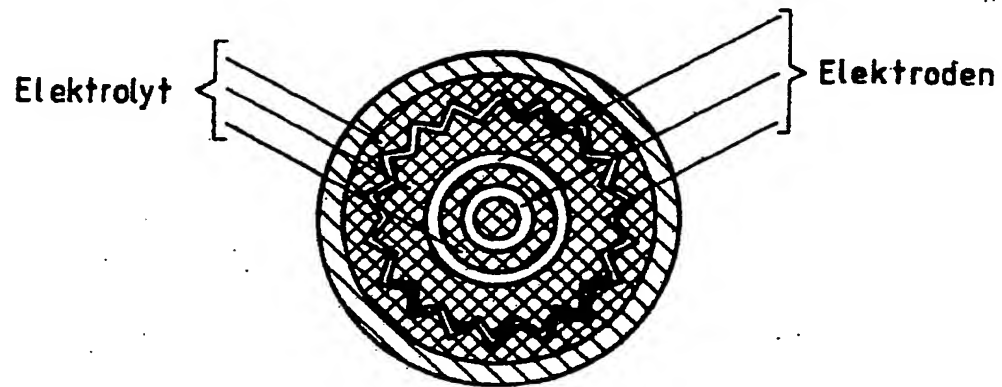


Bild 1

708-816/16

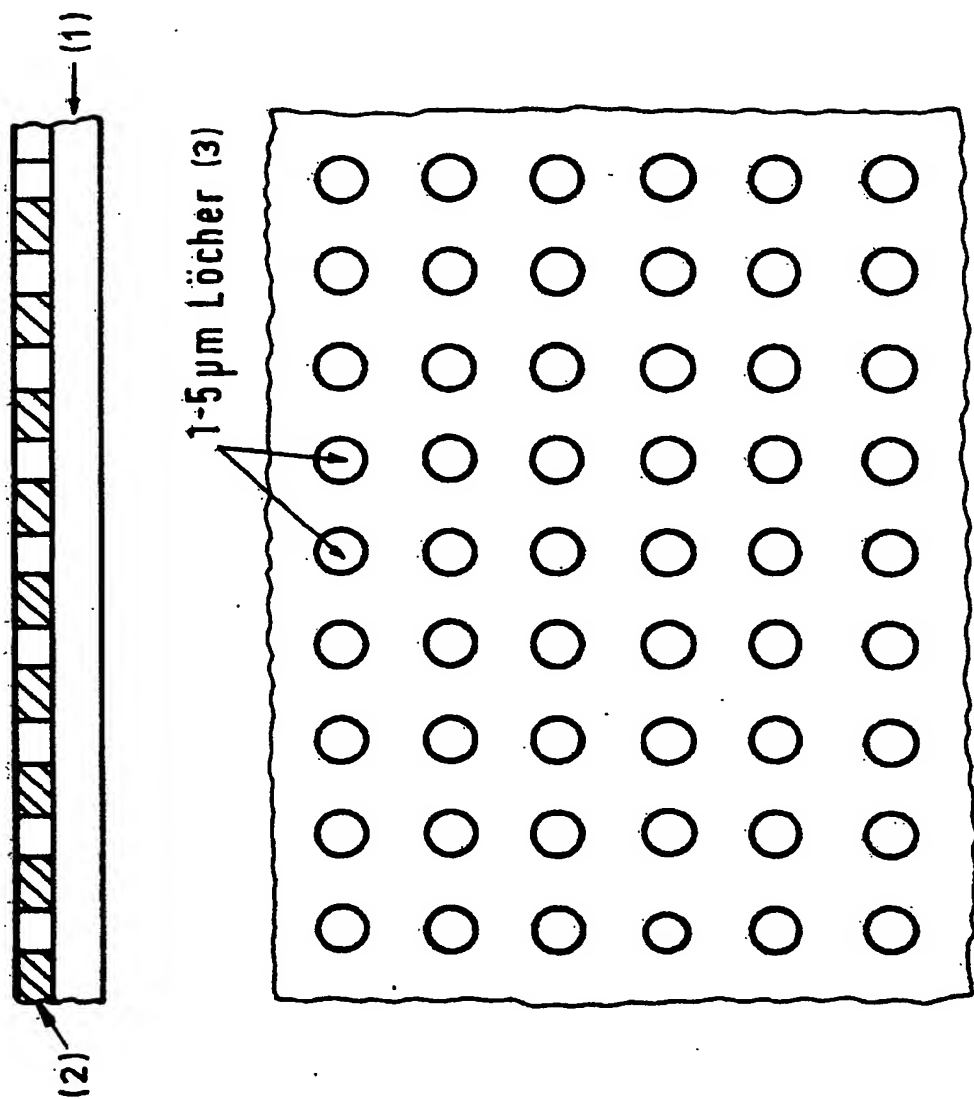
ORIGINAL INSPECTED

3532286

1 2 0 8

3532 286.1

Bild 2



ORIGINAL INSPECTED

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**

This Page Blank (uspto)